

ニッケル(0)錯体によるビスクロ[1.1.0]ブタン誘導体とアクリル酸メチルの反応におけるジェミナル二結合開裂の位置選択性

Regioselectivity of Geminal Two-Bond Cleavage on the Addition Reactions of Bicyclo[1.1.0]butane Derivatives and Methylacrylate

山 川 仁

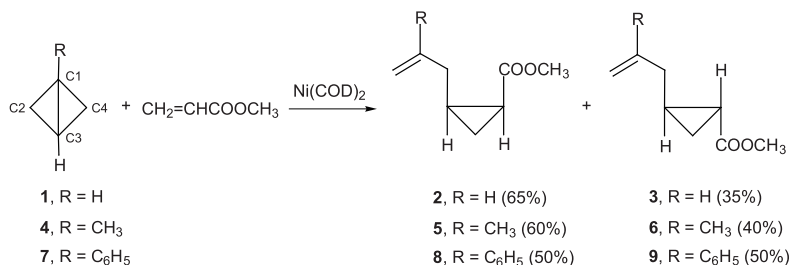
Masashi YAMAKAWA

1. 緒言

高谷と野依らはニッケル(0)錯体がビスクロ[1.1.0]ブタン誘導体とアクリロニトリルやアクリル酸メチルなど電子欠損性オレフィンとの分子間付加反応を接触し、アリルシクロプロパン誘導体が高効率で得られることを初めて見出した^{1,2)}。基本的炭化水素であるビスクロ[1.1.0]ブタン(1)のアクリル酸メチルとの接触反応はビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0) $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ によってきわめて速やかに進行し、中間体とされているアリルカルベン-ニッケル錯体がアクリル酸メチルで捕捉された形の生成物であるアリルシクロプロパンカルボン酸エステル 2 と 3 (生成比65:35) が高収率で得られる(スキーム 1)。また、1-メチルビスクロ[1.1.0]ブタン(4)か

ら同様の反応条件下で、C1-C3と C2-C3 結合が開裂し、メチル基がアリル基の炭素に置換した形の生成物 5 と 6 (生成比60:40)が高収率で得られる。さらに、1-フェニルビスクロ[1.1.0]ブタン(7)も同様の反応条件下で、C1-C3と C2-C3 結合が開裂し、フェニル基がアリル基の炭素に置換した形の生成物 8 と 9 (生成比50:50)を高収率で与える。

1-メトキシカルボニルビスクロ[1.1.0]ブタン(10)は同様の反応条件下で、スキーム 2 に示すように、二様の開裂様式で反応する。つまり、C1-C2と C1-C3 結合が開裂すると、メトキシカルボニル基がニッケル-アリルカルベン中間体のカルベン炭素に置換した形の生成物11と12(生成比81:19)を与える(経路 a)。一方、C1-C3と C2-C3 結合が開裂すると、



スキーム 1 ニッケル(0)錯体によるビスクロ[1.1.0]ブタン(1)およびその誘導体(4,7)とアクリル酸メチルの反応

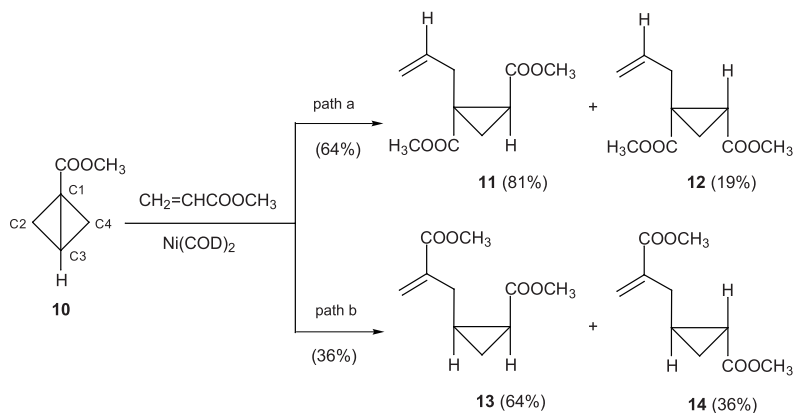
メトキシカルボニル基がアリル基の炭素に置換した生成物13と14(生成比64:36)を与える(経路b)。この反応の経路aと経路bによる生成物の生成比は64対36である。

スキーム3に示すように、1-シアノビスクロ[1.1.0]ブタン(15)からは同様の反応条件下で、C1-C2とC1-C3結合が開裂し、シアノ基がニッケルアリルカルベン中間体のカルベン炭素に置換した形の生成物16と17(生成比72:28)が高収率で得られる。15では、C1-C3とC2-C3結合が開裂する反応は全く起きない。

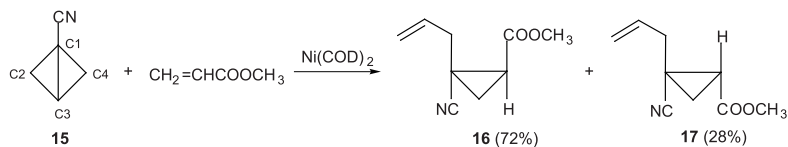
著者は、先に、ニッケル(0)錯体によるビスクロ[1.1.0]ブタンとアクリル酸メチルの反応の反応機構を密度汎関数法(B3LYP)を用いて解明した(スキーム4)^{3,4)}。その結果によると、始めに、触媒である配位的に不飽和なニッケル(0)錯体18がビスクロブタンのC1-C3結合に配位し、19を生成する。次に、この σ 結合がニッケル(0)原子に酸化的付加し、二価のニッケル錯体20を生成する。20の

四員環 Ni-C1-C4-C3においてメタセシス型の結合交換が起きると遷移状態21を経て、ニッケル-アリルカルベン錯体22に移行する。この単反応では、Ni-C3結合とC1-C4結合が同時に開裂する。ビスクロ[1.1.0]ブタンのC1炭素が錯体22のカルベン炭素に移行している。次に、22のニッケル(II)原子に配位しているアクリル酸メチルがNi=C1結合に2+2付加し、ニッケラシクロブタン化合物23を与える。このとき、アクリル酸メチル配位子のメチルカルボキシル基をもつC5炭素がニッケル原子と結合し、メチレン炭素がカルベン炭素と結合する。錯体23のニッケル(II)原子は配位的に不飽和であるので、さらに、1分子のアクリル酸メチルが配位して24を与える。24はニッケル(0)錯体が還元的に脱離し、2を生成する。同時に、触媒18が再生する。以上の様に、ニッケル(0)錯体による1とアクリル酸メチルの付加反応は全過程では発熱反応であり、速やかに進行する。

ビスクロブタン誘導体 4, 7, 10, 15の接



スキーム2 1-メトキシカルボニル[1.1.0]ビスクロブタン(10)とアクリル酸メチルの反応



スキーム3 1-シアノ[1.1.0]ビスクロブタンとアクリル酸メチルの反応

触反応においては、スキーム 5 に示す様に、二様の結合開裂が起きる。スキーム 5 の中間体 B において、Ni-C3 と C1-C4 結合が開裂すると、ビスクロブタン環の置換基(R)がカルベン炭素に結合した中間体 E を生成し(経路 a)、中間体 B において、Ni-C1 と C2-C3 結合が開裂すると、ビスクロブタン環の置換基(R)がカルベン炭素でなく、アリル基に結合した中間体 F を生成する(経路 b)。

著者は遷移金属錯体によるビスクロ[1.1.0]ブタン誘導体→アリルカルベン変換反応における環開裂の位置選択性を、密度汎関数法を用いて詳細に検討した。

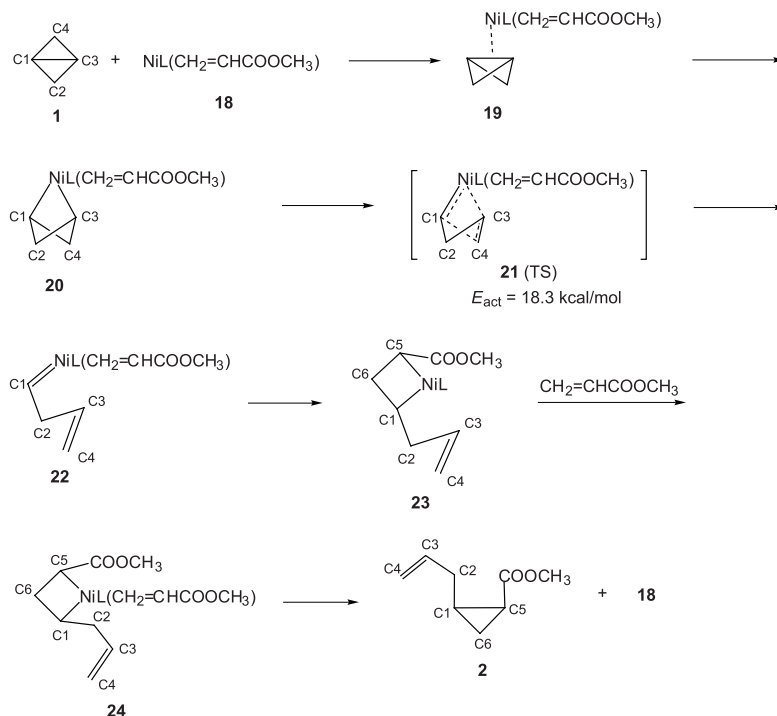
2. 計算

すべての計算は Gaussian 03⁵⁾ プログラムを用い、密度汎関数法(B3LYP)を用いて行った。基底関数は P と Ni 原子に 6-311++G 基

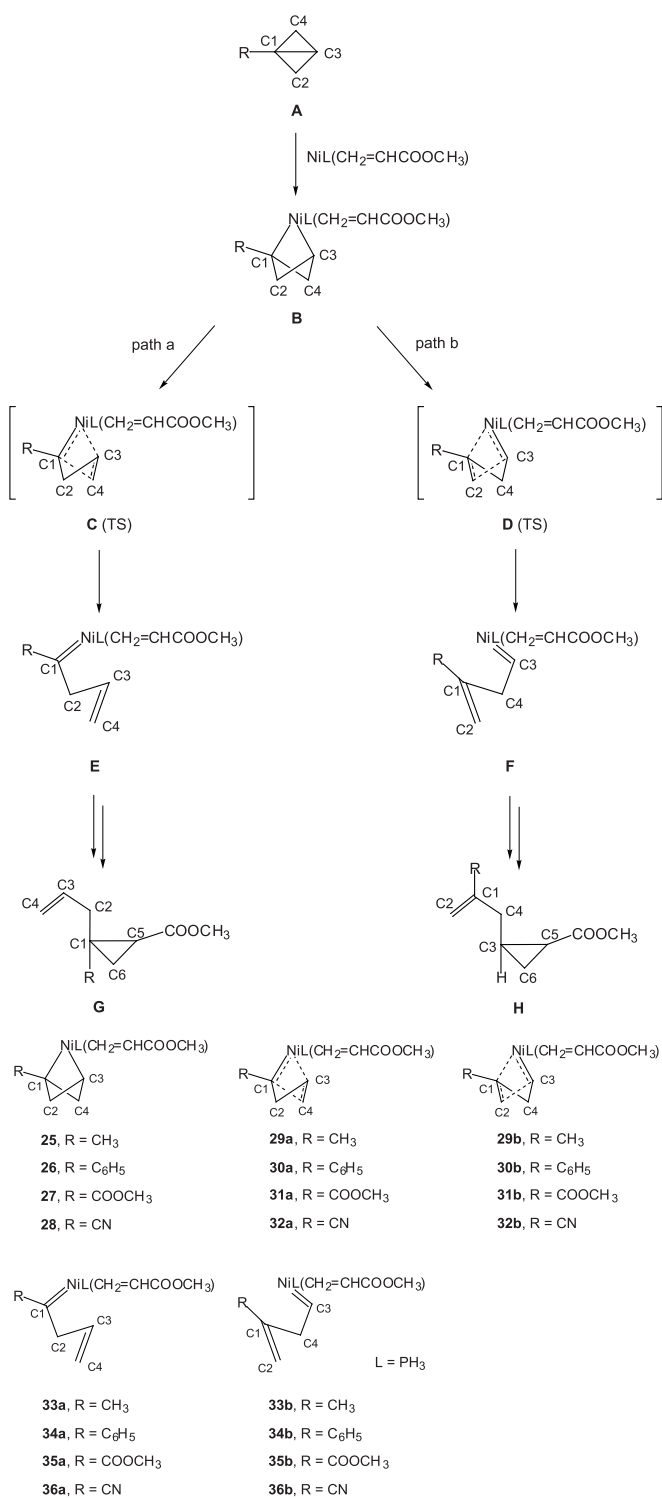
底関数を用い、C, O, H 原子には 6-311++G (d,p) 基底関数を用いた。構造最適化は対称性を利用せず、すべての構造パラメータを最適化した。遷移状態は振動解析を行い、ただ一つの虚数の振動数をもつことを確認した。また、IRC 計算により、各遷移状態はそれぞれ対応する中間体に移行することを確認した。計算の複雑化を避けるために、モデル構造では反応に関与しないアクリル酸メチル配位子をホスフィン(PH₃)に変えて計算した。トリフェニルホスフィンを加えても本反応は進行するのでこのモデル化は妥当である。最適化構造は図 1 と 2 に示した。また、反応中間体と遷移状態の相対エネルギーをそれぞれの最適化構造の下に示した。

3. 結果と考察

B3LYP 法を用いて中間体と遷移状態の構



スキーム 4 密度汎関数法 (B3LYP) によって計算した 1 とアクリル酸メチルの付加反応の機構



スキーム5 ビシクロ[1.1.0]ブタン誘導体(A)の開裂様式

造を計算することにより、ニッケル(0)錯体を触媒に用いたビシクロ[1.1.0]ブタン誘導体(4, 7, 10, 15)とアクリル酸メチルの付加反応のジェミナル二結合開裂の位置選択性を検討した。スキーム5に示すように、ビシクロブタンの橋頭位 C1に置換基を導入すると、ビシクロブタン環の開裂は二様の経路(経路

a と経路 b)が可能になる。どちらの経路で進行するかは、中間体 B から中間体 E または中間体 F への反応の活性化エネルギーによって決定される。計算モデルでは、溶媒分子は省略し、トリフェニルホスフィン (PPh_3) はフォスフィン (PH_3) に変更した。この単純化によって、立体的な効果が過小に評価さ

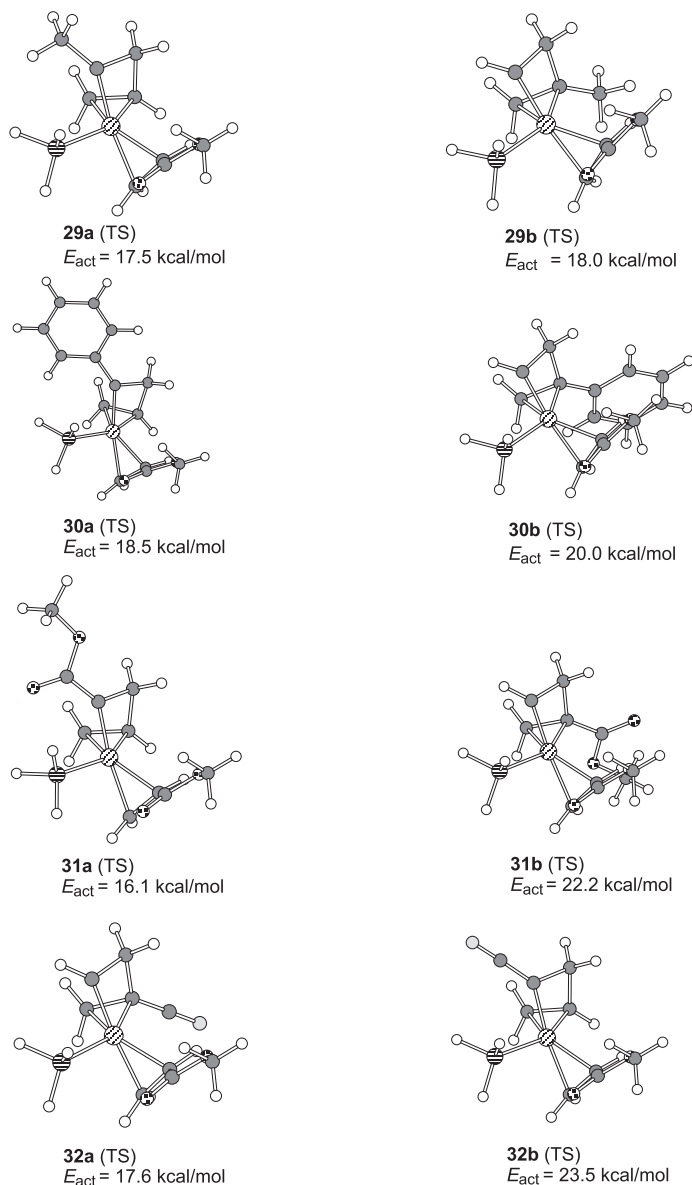


図1 密度汎関数法 (B3LYP) によって計算した遷移状態29-32の構造

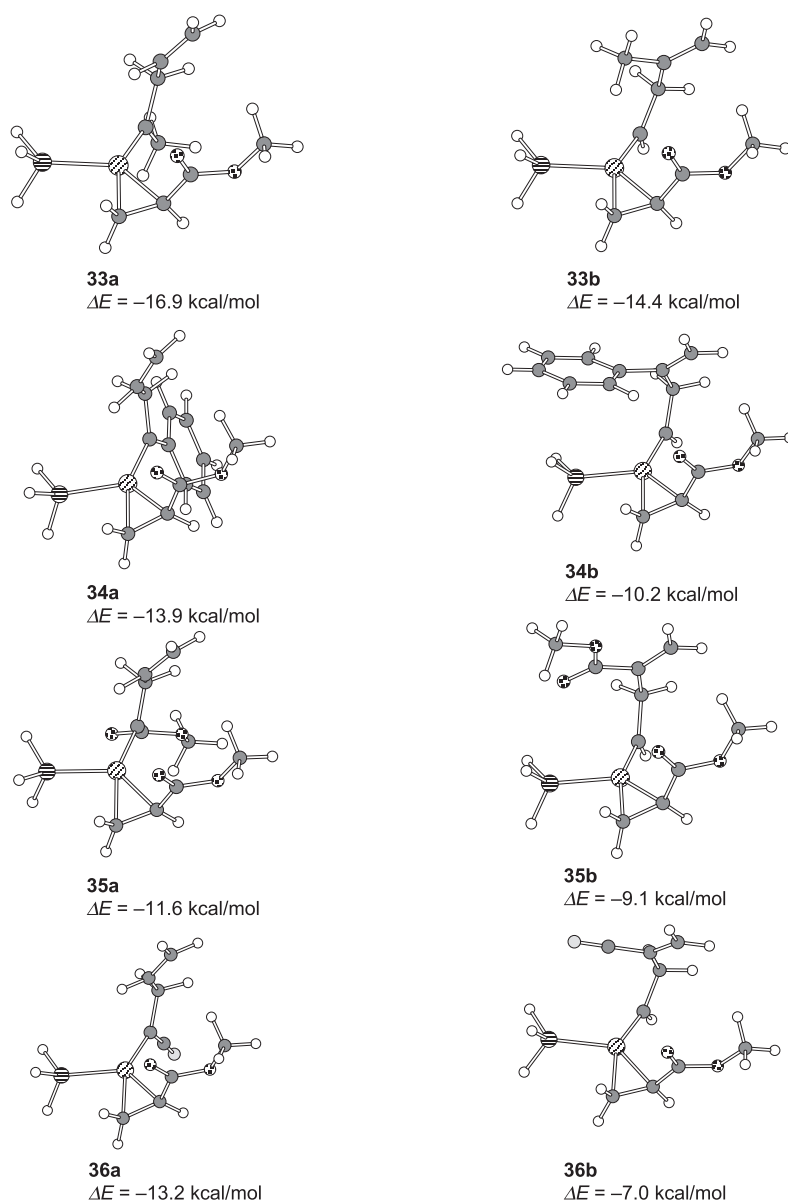


図2 密度汎関数法 (B3LYP) によって計算した中間体33-36の構造

れるが、電子的效果と立体的効果を区別することが可能である。

1-メチルビスクロ[1.1.0]ブタン(4)とアクリル酸メチルの付加反応の位置選択性

計算によって求めた遷移状態の構造(29a,

29b)を図1に示した。経路aへ導く29a(TS)の活性化エネルギーは17.5kcal/mol, 反応を経路bへ至る29b(TS)の活性化エネルギーは18.0kcal/molである。わずかに経路aが有利であるが、経路aと経路bが平行して進行するという計算結果が得られた。しかし、

実験結果は経路bのみが進行する。このことは、単純化したトリフェニルホスフィンのフェニル基とビシクロブタンに置換したメチル基の間かなりの立体効果が存在することを示唆している。

この素反応の生成物の構造を図2に示した。カルベン炭素にメチル基が置換した33aは、33bより2.4 kcal/mol安定である。

1-フェニルビシクロ[1.1.0]ブタン(7)とアクリル酸メチルの付加反応の位置選択性

計算によって求めた遷移状態の構造(30a, 30b)を図1に示した。反応を経路aへ導く30a(TS)の活性化エネルギーは18.5kcal/mol, 経路bへ至る30b(TS)の活性化エネルギーは20.0kcal/molである。経路aが1.5kcal/mol有利であり、経路aが経路bに優先して進行するという計算結果が得られた。しかし、実験結果は逆に経路bのみが進行する。このことは、トリフェニルホスフィンのフェニル基とビシクロブタンに置換したフェニル基の間に4.5kcal/mol以上の立体反発が存在することを示唆している。

この素反応の生成物の構造を図2に示した。カルベン炭素にフェニル基が置換した34aは、34bより3.7kcal/mol安定である。

1-メトキシカルボニルビシクロ[1.1.0]ブタン(10)とアクリル酸メチルの付加反応の位置選択性

計算によって求めた遷移状態の構造(31a, 31b)を図1に示した。反応を経路aへ導く31a(TS)の活性化エネルギーは16.1 kcal/mol, 経路bへ至る30b(TS)の活性化エネルギーは22.2kcal/molである。経路aが6.1kcal/mol有利であり、経路a独占的に進行するという計算結果が得られた。しかし、実験結果は経路aと経路bによる生成比は64対36であり、

両経路が平行して進行する。実験から推定される活性化エネルギーの差は0.2kcal/mol程度である。このことから、実際の遷移状態では、トリフェニルホスフィンのフェニル基とビシクロブタンに置換したメトキシカルボニル基の間に6 kcal/mol程度の立体反発が存在することを示唆している。

この素反応の生成物の構造を図2に示した。カルベン炭素にメトキシカルボニル基が置換した35aは、35bより2.5kcal/mol安定である。

1-シアノビシクロ[1.1.0]ブタン(15)とアクリル酸メチルの付加反応の位置選択性

B3LYP法による計算によって求めた遷移状態の構造(31a, 31b)を図1に示した。反応を経路aへ導く31a(TS)の活性化エネルギーは17.6kcal/mol, 経路bへ至る30b(TS)の活性化エネルギーは23.5kcal/molである。経路aが5.9kcal/mol有利であり、経路a独占的に進行するという計算結果が得られた。実験結果は、計算から予測される様に、経路aによる生成物のみが得られている。このことから、実際の遷移状態では、ビシクロブタンに置換したシアノ基とトリフェニルホスフィンのフェニル基の間の立体反発は、フェニル基やメトキシカルボニル基などより大きくないことを示唆している。

この素反応の生成物の構造を図2に示した。カルベン炭素にメトキシカルボニル基が置換した36aは、36bより6.25kcal/mol安定である。

4. まとめ

本研究では、スキーム5に示した中間体(E, F)において、置換基 $R = CH_3, C_6H_5, COOCH_3, CN$ がカルベン炭素に結合した方(E)が安定かそれともアリル基の二重結合

に結合した方(F)が安定かを計算によって比較した。その結果、いずれも置換基がカルベン炭素に結合したEが安定であるという結果が得られた。その傾向は、 $\text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{COOCH}_3 < \text{CN}$ の順に大きくなる。一方、実験結果から推定すると、メチル基とフェニル基は $\text{Ni}=\text{C}$ 結合よりアリル基の二重結合を安定化させ、シアノ基は逆にアリル基の二重結合より $\text{Ni}=\text{C}$ 結合をより安定化させる。メトキシカルボニル基は中間の性質をもっている。

この計算では、トリフェニルホスフィンを用いたモデルに置き換えたモデルを用いた。一方、実分子では一律に配位子のフェニル基の立体反発と電子効果が存在し、中間体Eの安定性が低下していると考えられる。

文献

- 1) Takaya, H.; Hosoya, M.; Yamakawa, M.; Hayashi, N.; Noyori, R. unpublished results.
- 2) Takaya, H.; Suzuki, T.; Kumagai, Y.; Hosoya, M.; Kawauchi, H.; Noyori, R.; *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 2854.
- 3) 山川仁, 金城学院大学論集自然科学編第7巻1号, 2010, 25.
- 4) 山川仁, 金城学院大学論集自然科学編第7巻2号, 2011, 19.
- 5) Gaussian 03, Revision D.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.